

УДК 621.74:666.85/89

**М.В. Юдин, А.М. Игнатова**

**M.V. Yudin, A.M. Ignatova**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь

Perm National Research Polytechnic University, Perm

## **ОПЫТ ЛАБОРАТОРНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ФТОРФЛОГОПИТОВОГО ТИПА**

### **EXPERIENCE OF LABORATORY PREPARATION OF CAST MOLDED CRYSTALLINE MATERIALS OF THE FLUORFLOGOPITA TYPE**

Рассматривается возможность использования результатов лабораторных плавов в электрических печах сопротивления для моделирования процессов получения литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа в производственных условиях.

**Ключевые слова:** электролиз, футеровка, фторфлогопит, получение магнезия, огнеупоры, слюдокристаллические материалы, плавлено-литые огнеупоры, печь сопротивления, лабораторное оборудование, расплавы.

The study examines the possibility of using the results of laboratory melting in electric resistance furnaces for modeling the processes of obtaining molten mica-crystalline fluoroflogopite type materials under production conditions.

**Keywords:** electrolysis, lining, fluoroflogopite, magnesium production, refractory materials, mica-crystalline materials, fused-cast refractories, resistance furnace, laboratory equipment, melts.

Наиболее перспективной альтернативной традиционным огнеупорам для футеровки магниевых электролизеров являются литые слюдокристаллические материалы фторфлогопитового типа, поскольку фазовыми составляющими являются не отдельные оксиды, а комплексное соединение  $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{F}_2$  [1–6].

Цель исследования – оценить возможность использования результатов лабораторных плавов в электрических печах сопротивления для моделирования процессов получения литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа в производственных условиях.

Для проведения лабораторных исследований были использованы образцы шихтовых материалов, применяемых для производства. Влажность ших-

товых материалов представлена в табл. 1, содержание крупных частиц в составе кварцевого песка и периклазового порошка представлено в табл. 2, данные показатели были определены в соответствии с требованиями нормативных документов и схем контроля ВТИ 45-001–2017, действующими на производстве. Состав шихты для проведения лабораторных плавки в графитовом тигле был рассчитан на стехиометрический состав калиевого фторфлогопита (табл. 3).

Таблица 1

Показатели влажности шихтовых материалов, использованных для лабораторного получения литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа, %

| Материал  | Влажность    |      | Потери при прокаливании |      | Потери при сушке |      |
|---|--------------|------|-------------------------|------|------------------|------|
|   | Норма        | Факт | Норма                   | Факт | Норма            | Факт |
| Песок кварцевый обогащенный (ГОСТ 22551)                  | Не более 1   | 0    | –                       | –    | –                | –    |
| Глинозем металлургический марки Г-00 (ГОСТ 30558)         | Не более 2,5 | 1,2  | –                       | –    | –                | –    |
| Периклазовый порошок спеченный марки ПШТИ–92 (ГОСТ 10360) | –            | –    | Не более 0,5            | 0    | –                | –    |
| Калий кремнефтористый технический (ТУ 2621-017-69886968)  | –            | –    | –                       | –    | Не более 0,15    | 0,05 |

Таблица 2

Содержание крупнодисперсных частиц в составе шихтовых материалов, использованных для лабораторного получения литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа, %

| Размер частиц, мм | Песок кварцевый обогащенный (ГОСТ 22551) |      | Периклазовый порошок спеченный марки ПШТИ-92 (ГОСТ 10360) |      |
|-------------------|--|------|---|------|
|                   | Норма                                    | Факт | Норма   | Факт |
| >0,1              | Не более 5,0                             | 0,02 | –   | –    |
| >0,4              | –  | –    | Не более 3  | 0,9  |
| >0,5              | –  | –    | Не более 15   | 1,8  |
| >0,8              | Не более 0,5                             | 1,5  | –   | –    |

Таблица 3

Состав шихтовой композиции и весовой состав навесок для тигля, использованных для лабораторного получения литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа

| Материал              | Содержание материала в шихте, % | Номер состава и содержание материала |                              |                              |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                       |                                 | Лабораторная                         |                              | Производство                 |
|                       |                                 | Состав 1, в навеске на 400 г         | Состав 2, в навеске на 300 г | Состав 3, в замесе на 250 кг |
| Песок кварцевый       | 34,0                            | 136                                  | 102                          | 85                           |
| Порошок периклазовый  | 30,0                            | 120                                  | 90                           | 75                           |
| Калий кремнефтористый | 26,0                            | 104                                  | 78                           | 65                           |
| Глинозем              | 10,0                            | 40                                   | 30                           | 25                           |
| Лигносульфонат        | 3–4 (сверх)                     | 12–16                                | 9–12                         | 10                           |

В лабораторных условиях для состава 1 и 2 сухие компоненты шихты были взвешены на аналитических весах и перемешаны. Затем к ним добавлялся нагретый до 80 °С лигносульфонат в количестве 6 %, чтобы обеспечить влажность шихты, удобную для дальнейшего уплотнения. Влажность шихты состава 1 и 2 (лабораторная шихта) составила 2,9 %. Шихта состава 3 (шихта, изготовленная в производственных условиях) использовалась в нескольких вариантах влажности: 7,8 %; 8,3 % (с добавлением 20 л воды); 0,5 % (с добавлением 20 л воды и высушенная при температуре 250 °С) [6–10]. В производственных условиях подготовка шихты проводилась следующим образом: в смесительную машину подавались компоненты шихты и лигносульфонат, подогретый до 60 °С. Перемешивание шихты в смесительной машине осуществлялось не менее 20 мин. Затем из смесителя шихта подавалась в окомковательную машину для брикетирования шихты. Из окомковательной машины брикеты поступали на пластинчатый конвейер, перемещающий брикеты через печь конвейерную проходную СКОП-9,5.1,15.31,7/1,5.

Образцы шихты для лабораторного исследования тщательно перемешивались и затрамбовывались в графитовый тигель. Графитовый тигель с утрамбованной шихтой помещался в электропечь. Плавление шихты проводилось в электропечи камерной лабораторной СНОЛ 12/16 (нагрев – керамические нагреватели на боковых стенках и поде, максимальная температура 1650 °С, мощность 8 кВт, напряжение 220 В).

После расплавления шихты графитовый тигель извлекали из печи, снимали крышку и производили разлив расплава в предварительно разогретую графитовую форму. Затем, после выдержки в течение 3–5 мин, форму переворачивали, образец извлекали и устанавливали на отжиг в разогретую до

950 °С камерную электропечь сопротивления СНОЛ 12/12 (нагрев – керамические нагреватели на боковых стенках и поде, максимальная температура 1250 °С, мощность 4,8 кВт, напряжение 220 В). Отжиг образцов проводили при температуре 950 °С в течение 2 ч, затем в течение 16–18 ч проводилось остывание образцов вместе с печью до температуры 60 °С.

После остывания была проведена оценка плотности полученного литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа, для всех образцов она составила 2,46–2,53 г/см<sup>3</sup>.

Условия получения и оценка качества литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа установлены по образцам размера 60×60×30 мм, вырезанным из полученных слитков, и приведены в табл. 4, 5.

Таблица 4

Параметры режимов получения образцов литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа в лабораторных условиях

| Номер плавки | Состав шихты | Влажность шихты, % | Температура, °С |                          |                 |                               |               |                 | Время, ч    |        |       |           |
|--------------|--------------|--------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|-------------------------------|---------------|-----------------|-------------|--------|-------|-----------|
|              |              |                    | Сушка шихты     | Печь при установке тигля | Плавление шихты | Подогрев формы перед заливкой | Отжиг отливки | После остывания | Сушка шихты | Плавка | Отжиг | Остывание |
| 1            | 1            | 2,9                | 150             | 1300                     | 1300            | 150                           | 950           | 60              | 1           | 1      | 2     | 18        |
| 2            | 1            | 2,9                | 150             | 1100                     | 1500            | 150                           | 900           | 230             | 3           | 40 мин | 72    |           |
| 3            | 1            | 2,9                | 150             | 20                       | 1600            | 150                           | 950           | 60              | 1           | 30 мин | 2     | 18        |
| 4            | 1            | 2,9                | –               | 20                       | 1600            | 200                           | 950           | 60              | –           | 1      | 2     | 18        |
| 5            | 1            | 2,9                | –               | 20                       | 1600            | 100                           | 950           | 60              | –           | 1,5    | 2     | 18        |
| 6            | 1            | 2,9                | –               | 1200                     | 1600            | 145                           | 950           | 60              | –           | 0,5    | 2     | 18        |
| 7            | 1            | 2,9                | –               | 1200                     | 1600            | 140                           | 950           | 60              | –           | 0,5    | 2     | 18        |
| 8            | 2            | 2,9                | –               | 1500                     | 1500            | 150                           | –             | –               | –           | 1      | –     | –         |
| 9            | 2            | 2,9                | –               | 1500                     | 1500            | 150                           | 950           | 60              | –           | 1      | 2     | 18        |
| 10           | 3            | 0,5                | –               | 1500                     | 1550            | 150                           | 950           | 60              | –           | 1      | 2     | 18        |
| 11           | 2            | 2,9                | –               | 1500                     | 1550            | 150                           | 950           | 60              | –           | 1      | 2     | 18        |
| 12           | 3            | 0,5                | –               | 1520                     | 1550            | 150                           | 950           | 60              | –           | 1,5    | 2     | 18        |

Для того чтобы оценить, насколько лабораторные результаты соответствуют реальным производственным, была проведена опытная промышленная плавка.

Из фторфлогопита, полученного при плавке в промышленных условиях, были выпилены образцы кубической формы размером 60×60×60 мм, а также образцы для определения механической прочности. Испытания при сжатии показали, что образцы обладают прочностью в диапазоне 23–26 МПа. Следует отметить, что в соответствии с ТУ 5714-489-05785388–2014 «Изделия кам-

нелитые фторфлогопитовые» прочность при сжатии образцов фторфлогопита, изготовленного по ВТИ 45-001–2017 (с отжигом) должна составлять не менее 30 МПа.

Образцы имели неоднородную структуру, с размером кристаллов в диапазоне от 2 до 15 мм (рисунок). По отобранным пробам был проведен анализ химического состава согласно схеме химико-аналитического контроля (табл. 6).

Анализ параметров образцов лабораторной плавки и полученных в промышленных условиях показал, что они в значительной степени разнятся, это относится и к составу, и к структуре полученных материалов.

Образцы, полученные в производственных условиях, отличались от лабораторных большей протяженностью переходных зон в структуре и большим объемом усадочных раковин. Лабораторные образцы отличались наличием остеклованных участков, образованных на участках интенсивного теплообмена со стенкой формы изложницы.

Таблица 5

Описание образцов литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа, полученных в лабораторных условиях

| Номер плавки | Состояние поверхности  | Структура  | Размер усадочной раковины, мм               |
|--------------|--|--|---|
| 1            | Покрыта непроплавленной шихтой                                 | Однородная, кристаллическая (размер кристаллов около 3 мм) | 20×7÷12×40                                  |
| 2            | То же  | То же (размер кристаллов около 1 мм)                       | ∅ 10 мм                                     |
| 3            | Серая однородная   | То же, кристаллы размером до 0,1 мм                        | 20×15×8                                     |
| 4            | То же  | Однородная, мелкокристаллическая                           | 20×28×8                                     |
| 5            | Гладкая, серебристая   | То же  | 12×9  |
| 6            | То же  | То же  | 15×20×8                                     |
| 7            | Серая однородная   | Мелкокристаллическая, без металлического блеска            | Нет   |
| 8            | Рыхлая, пористая с включениями графита и непроплавленной шихты | С металлическим блеском, кристаллы размером до 1 мм        | Нет   |
| 9            | То же  | То же, кристаллы размером 0,3–0,8 мм                       | Неправильной формы с непроплавленной шихтой |
| 10           | То же  | То же, кристаллы размером 0,5 мм                           | 10×17                                       |
| 11           | Серая однородная   | С размером кристаллов менее 1 мм                           | Усадочная пористость                        |
| 12           | Покрыта непроплавленной шихтой                                 | То же  | 2,7×1,3                                     |

*a**б*

Рис. Литой слюдокристаллический материал фторфлогопитового типа, полученный в условиях производства: *a* – образец с мелкокристаллической структурой, средний размер кристаллов 2 мм; *б* – образец с крупнокристаллической структурой, средний размер кристаллов 10–15 мм

Таблица 6

Химический состав образцов литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа, полученных в лабораторных и производственных условиях, %

| Номер состава  | Дата плавки   | Si<br>(крем-<br>ний об-<br>щий) | Mg<br>(магний<br>общий) | Al<br>(алюми-<br>ний об-<br>щий) | K<br>(калий<br>общий) |
|--|---------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| 1 (лабораторная)   | 9.06.2017 г.  | 18,8                            | 16,5                    | 5,0                              | 7,5                   |
| 2 (лабораторная)   | 14.06.2017 г. | 18,1                            | 17,8                    | 5,3                              | 7,0                   |
| 3 (лабораторная)   | 19.06.2017 г. | 16,5                            | 20,0                    | 4,8                              | 7,9                   |
| 3 (производственная)   | 22.06.2017 г. | 18,0                            | 19,3                    | 5,0                              | 8,3                   |
| Стехиометрический расчет количества веще-<br>ства на формулу $KMg_3[Si_3AlO_{10}](F,OH)_2$ |               | <b>20</b>                       | <b>17</b>               | <b>6,5</b>                       | <b>9,3</b>            |

Основная причина установленных различий заключается в том, что параметры, которые определяют структурные характеристики, а следовательно, и прочностные и термические параметры литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа, а именно скорость охлаждения, интенсивность теплообмена между расплавом и стенкой формы (или воздухом) и время кристаллизации, отличаются в лабораторных и реальных производственных условиях.

Таким образом, при оценке возможности использования результатов лабораторных плавки в электрических печах сопротивления для моделирования процессов получения литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа в производственных условиях установлено, что технология получения фторфлогопита в лабораторных условиях не моделирует условий получения фторфлогопитового литья на производстве: ни в части получения брикетированной шихты, ни в части условий плавления и отжига образцов.

Лабораторная нагревательная печь СНОЛ 12/16 предназначена для термообработки изделий, не выделяющих агрессивных компонентов, в воздушной среде до 1650 °С, поэтому после проведения 12 лабораторных плавков печь вышла из строя (от агрессивного воздействия фторидов перегорели нагреватели и частично повреждена футеровка).

Дальнейшие лабораторные испытания по плавке в электрических печах сопротивления нецелесообразны, следует продолжать отработку технологии изготовления фторфлогопитовых изделий непосредственно на производственном оборудовании или модернизировать лабораторный процесс для повышения точности опытных работ.

### Список литературы

1. Лебедев О.А., Брусаков И.Ю., Шкуряков Н.П. Оптимизация технологического режима при электролитическом получении магния // Цветные металлы. – 2006. – № 1. – С. 54–57.
2. Щеголев В.И., Лебедев О.А. Электролитическое получение магния. – М.: Руда и металлы, 2002. – 366 с.
3. Гладикова Л.А., Тетерин В.В., Фрейдлина Р.Г. Получение оксида магния из растворов кислотной переработки серпентинита // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 5. – С. 852.
4. Яковлева Г.А., Пилецкая Ж.В., Минина Р.Г. О режимных параметрах электролитического получения магния // Цветные металлы. – 2010. – № 8. – С. 55–58.
5. Лорян В.Э., Качин А.Р., Уваров В.И. Синтез в режиме горения слюдокристаллических материалов на основе фторфлогопита с использованием минерального сырья и отходов алюминиевого производства // Перспективные материалы. – 2017. – № 2. – С. 72–78.
6. Последовательность фазовоструктурных превращений при плавке фторфлогопитовой шихты / М.В. Юдин, М.М. Николаев, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2018. – Т. 20, № 1. – С. 42–52.
7. Функциональная и технологическая схема производства фторфлогопитовых изделий / М.В. Юдин, М.М. Николаев, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2017. – Т. 19, № 2. – С. 118–132.
8. Юдин М.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Идентификация калиевого фторфлогопита опытной партии на предмет соответствия стандарту // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического уни-

верситета. Машиностроение, материаловедение. – 2018. – Т. 20, № 3. – С. 73–81.

9. Изучение анизотропности симиналов фторфлогопитового типа методами матричного и динамического наноиндентирования / А.М. Игнатова, М.В. Юдин, М.М. Николаев, М.Н. Игнатов // Вестник Пермского университета. Геология. – 2012. – № 4 (17). – С. 22–29.

10. Характеристика микроструктуры и пористости синтетических минеральных сплавов на примере рентгеновской микротомографии фторфлогопита / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов, Д.В. Корост, М.М. Николаев, М.В. Юдин // Вестник Пермского университета. Геология. – 2013. – № 2 (19). – С. 56–64.

Получено 23.01.2019

**Игнатова Анна Михайловна** – ведущий научный сотрудник, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: [iampstu@gmail.com](mailto:iampstu@gmail.com).

**Юдин Максим Владимирович** – аспирант кафедры сварочного производства, метрологии и технологии материалов, механико-технологический факультет, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: [yudinmax1313@yandex.ru](mailto:yudinmax1313@yandex.ru).